(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11)特許出關公表番号

特表平11-510193

(43)公表日 平成11年(1999)9月7日

識別記号	F I
	C 0 8 B 37/00 Z
	B 0 1 J 20/26 L
	C 0 8 B 15/00
	33/00
	C 0 9 D 105/00
	審查請求 未請求 予備審查請求 有 (全 35]
特顧平9-506291	(71)出願人 ノバルティス・アクチエンゲゼルシャフ
平成8年(1996)7月17日	スイス、ツェーハーー4058パーゼル、シ
平成10年(1998)1月20日	パルツパルトアレー215番
PCT/EP96/03146	(72)発明者 フランコト, エリック
WO97/04011	スイス、ツェーハーー4412ヌークラー、
平成9年(1997)2月6日	リスシュトラーセ4番
2160/95	(72)発明者 ツァン,トン
1995年7月21日	フランス、エフー67000ストラスプール、
スイス (CH)	リュ・ドゥ・ポストン6番
	(74)代理人 弁理士 青山 葆 (外2名)
•	
	最終質に続
	特額平9-506291 平成8年(1996)7月17日 平成10年(1998)1月20日 PCT/EP96/03146 W〇97/04011 平成9年(1997)2月6日 2160/95 1995年7月21日

(54) 【発明の名称】 光重合性官能基を持たない光化学的に架構した多糖類誘導体類

(57)【要約】

本発明は、実質的に、エナンチオマーのクロマトグラフィー分離用の担体材として使用できる、架橋する前には 光重合性官能基を含有しない光化学的に架橋した多糖類 誘導体類に関する。本発明は、OH基がOR基として、 エステル化されているか、またはカルパメート (ウレタン) またはその混合物へと変換されているが、ただし、 OR基は架橋する前には重合性二重結合を含有しない、 光化学的に架橋した多糖類誘導体類に関する。状態調節 した形態の本発明の光化学的に架橋した多糖類もまた、 エナンチオマーのクロマトグラフィー分離用の純粋な重 合体として使用できる。

【特許請求の範囲】

- 1. OH基がOR基として、エステル化されているか、またはカルバメート (ウレタン) またはその混合物へと変換されているが、ただし、OR基は架橋する 前には重合性二重結合を含有しない、光化学的に架橋した多糖類誘導体。
- 2. OH基がOR基として、非置換または置換アリール、アリールアルキル、ヘタリールまたはヘテラリールアルキルエステルへと、または非置換または置換アリール、アリールアルキル、ヘタリールまたはヘタリールアルキルカルバメート(ウレタン)またはその混合物へと変換されているが、ただし、OR基は架橋する前には重合性二重結合を含有しない、光化学的に架橋した多糖類誘導体。
- 3. OH基がOR基として、非置換または置換アリールまたはアリールアルキルエステルへと、または非置換または置換アリールまたはアリールアルキルカルバメートまたはそれらの混合物へと変換されているが、ただし、OR基は架橋する前には重合性二重結合を含有しない、光化学的に架橋した多糖類誘導体。
- 4. OH基がOR基として、アリールまたはアリールアルキルエステルまたはアリールまたはアリールアルキルカルバメートへと変換されており、そのエステルまたはカルバメートは非置換であるか、または低級アルキルおよび/またはハロゲン、またはその混合物によりモノまたはポリ置換されているが、ただし、OR基は架橋する前には重合性二重結合を含有しない、光化学的に架橋したセルロースまたはアミロース誘導体。
- 5. OH基がOR基として、フェニルまたはベンジルエステルまたはフェニルまたはベンジルカルバメートへと変換されており、そのエステルまたはカルバメートは非置換であるか、または低級アルキルおよび/またはハロゲン、またはその混合物によりモノまたはポリ置換されているが、ただし、OR基は架橋する前には重合性二重結合を含有しない、光化学的に架橋したセルロースまたはアミロース誘導体。
- 6. OH基がOR基として、エステル化されているか、またはカルバメートへと変換されいる多糖類誘導体を、予め支持体上にコーティングした後か、または予めエマルションを用いて純粋な物質として状態調節した後に、(hv)-照射に

より架橋させて、請求の範囲第1項に記載の化合物を形成させる、請求の範囲第 1項に記載の光化学的に架橋した多糖類誘導体の製法。

- 7. OH基がOR基として、非置換または置換アリール、アリールアルキル、ヘタリールまたはヘテラリールアルキルエステルへと、または非置換または置換アリール、アリールアルキル、ヘタリールまたはヘタリールアルキルカルバメートへと変換されている多糖類誘導体を、予め支持体上にコーティングした後か、または予めエマルションを用いて純粋な物質として状態調節した後に、(hv)-照射により架橋させて、請求の範囲第2項に記載の化合物を形成させる、請求の範囲第6項に記載の方法。
- 8. OH基がOR基として、非置換または置換アリールまたはアリールアルキルエステルへと、または非置換または置換アリールまたはアリールアルキルカルバメートへと変換されている多糖類誘導体を、予め支持体上にコーティングした後か、または予めエマルションを用いて純粋な物質として状態調節した後に、(h) ー 照射により架橋させて、請求の範囲第3項に記載の化合物を形成させる、請求の範囲第6項に記載の方法。
- 9. OH基がOR基として、非置換であるか、または低級アルキルおよび/またはハロゲンによりモノまたはポリ置換されているアリールまたはアリールアルキルエステルへと、または非置換であるか、または低級アルキルおよび/またはハロゲンによりモノまたはポリ置換されているアリールまたはアリールアルキルカルバメートへと変換されているセルロースまたはアミロース誘導体を、予め支持体上にコーティングした後か、または予めエマルションを用いて純粋な物質として状態調節した後に、(hv)-照射により架橋させて、請求の範囲第4項に記載の化合物を形成させる、請求の範囲第6項に記載の方法。
- 10. OH基がOR基として、非置換であるか、または低級アルキルおよび/またはハロゲンによりモノまたはポリ置換されているフェニルまたはベンジルエステルへと、または非置換であるか、または低級アルキルおよび/またはハロゲンによりモノまたはポリ置換されているフェニルまたはベンジルカルバメートへと変換されているセルロースまたはアミロース誘導体を、予め支持体上にコーテ

ングした後か、または予めエマルションを用いて純粋な物質として状態調節した後に、(hv)-照射により架橋させて、請求の範囲第5項に記載の化合物を形成させる、請求の範囲第6項に記載の方法。

- 11. 架橋が、浸漬性水銀灯による照射により遂行される、請求の範囲第6項ないし10項のいずれか1項に記載の方法。
- 12. 架橋が、レーザーランプによる照射により遂行される、請求の範囲第6 項ないし10項のいずれか1項に記載の方法。
- 13. 架橋が、光増感剤の存在下で遂行される、請求の範囲第6項ないし10 項のいずれか1項に記載の方法。
- 14. コーティングのために使用される支持体が、シリカゲル、修飾シリカゲル、酸化アルミニウム(アルミナ)、ガラス、グラファイトまたは酸化ジルコニウムである、請求の範囲第6項ないし10項のいずれか1項に記載の方法。
- 15. 懸濁液の調製に不活性溶媒を使用する、請求の範囲第6項ないし10項のいずれか1項に記載の方法。
- 16. クロマトグラフィー操作における、特に、エナンチオマー分離用の、固定相としての、請求の範囲第1項ないし5項のいずれか1項に記載の光化学的に架橋した多糖類誘導体の使用。
- 17. 多種多様な応用のための膜の製造用材料としての、請求の範囲第1項ないし5項のいずれか1項に記載の光化学的に架橋した多糖類誘導体の使用。
- 18. 様々な材料、例えば、木材、紙、プラスチックおよび金属上の被膜の調製における、請求の範囲第1項ないし5項のいずれか1項に記載の光化学的に架橋した多糖類誘導体の使用。

【発明の詳細な説明】

光重合性官能基を持たない光化学的に架橋した多糖類誘導体類

本発明は、実質的に、エナンチオマーのクロマトグラフィー分離用の担体材として使用できる、架橋する前には光重合性官能基を含有しない光化学的に架橋した多糖類誘導体類に関する。

K.Kimata等は、Anal Methods and Instrumentation, Vol 1,(1993)23に、溶媒に対して安定であり、かつセルロースビニルベンゾエートの重合化により得られるキラル担体材の製造を記載している。セルロースからなる化学的に結合した固定相を、そのキラル選択性および溶媒に対する安定性について非重合化類似相と比較すると、化学的に結合したセルロースでは有機溶媒に対する安定性の増大およびキラル選択性の僅かな減少が観測される。

C.Oliveros等は、J.Liquid Chromatogr.,18(1995)1521に、支持体上に固定化させた3・5 - ジメチルフェニルカルバメートセルロースからなる固定相を記載している。得られたキラル固定相は、例えば支持体、例えばシリカゲル上に固定化させることができ、その場合、慣用の溶媒に対して抵抗性である。この研究に採用された固定化法は、従来技術から既知のものである(例えば、米国特許第1690620号)。

DE-A-2 422 365は、無水物含有基を持ち、かつ機械的に有効な光により、保護プリント化合物として適した、または版面の保護プリント鋳型の製造に適した耐性物質へと変換される、光重合化に適した重合体を開示している。それをエナンチオマーのクロマトグラフィー分離用の担体材として使用することについては何等記載がない。

N.R.Bertoniere等は、J.Appl.Polymer Sci.,Vol 15(1971)1743に、桂皮酸エステル(シンナモイル基)含有綿織物を記載しており、これは、ある種の波長(2573A)の光を照射すると、まず異性化し、次いで、二量体化して、トルキシリン酸とトルキシン酸の誘導体を形成するが、光化学反応は実質的に織物表面上のみで起こる。

2 つの米国特許明細書第2 682 481号および第2 682 482号は、不飽和官能基を

持つ可溶性炭化水素、特にセルロース誘導体類を過酸化物触媒と共に加熱し、二 量体化または更に架橋することにより、不溶性表面を有する成形品へと変換でき る方法を開示している。

H. Engelmann等は、Staatliches Forschungsinstitut fur makromolekulare Chemie, Freiburg i. Breisgau, (1957), 233により発行された刊行物に、セルローストリクロトネートおよびセルロースアセトクロトネートの製法、および酸素または光との架橋およびハロゲンおよびジアミンの付加におけるその生成物の反応を記載している。得られた全ての生成物は、クロトニル含量が非常に低いものも含み、この場合、有機溶媒に不溶性であることが指摘されている。エナンチオマーのクロマトグラフィー分離用の担体材としての安定性についての指摘はない。

引用した全ての刊行物において、使用された出発物質は架橋用の重合性基を含有しており、即ち、架橋が1またはそれ以上の二重結合の重合化により遂行されている。

本発明は、OH基がOR基として、エステル化されているか、またはカルバメート(ウレタン)またはその混合物へと変換されているが、ただし、OR基は架橋する前には重合性二重結合を含有しない、光化学的に架橋した多糖類誘導体類に関する。

本発明は、特に、OH基がOR基として、非置換または置換アリール、アリールアルキル、ヘタリール (hetaryl) またはヘテラリールアルキル (heterarylal kyl) エステルへと、または非置換または置換アリール、アリールアルキル、ヘタリールまたはヘタリールアルキルカルバメート (ウレタン) またはその混合物へと変換されているが、ただし、OR基は架橋する前には重合性二重結合を含有しない、光化学的に架橋した多糖類誘導体類に関する。

特に重要なのは、〇H基が〇R基として、非置換または置換アリールまたはアリールアルキルエステルへと、または非置換または置換アリールまたはアリールアルキルカルバメートまたはそれらの混合物へと変換されているが、ただし、〇R基は架橋する前には重合性二重結合を含有しない、光化学的に架橋した多糖類誘導体類である。

また、OH基がOR基として、アリールまたはアリールアルキルエステルもしくはアリールまたはアリールアルキルカルバメートへと変換されており、そのエステルまたはカルバメートは非置換であるか、または低級アルキルおよび/またはハロゲン、またはその混合物によりモノまたはポリ置換されているが、ただし、OR基は架橋する前には重合性二重結合を含有しない、光化学的に架橋したセルロースまたはアミロース誘導体類が特に重要である。

さらに特別重要なのは、OH基がOR基として、フェニルまたはベンジルエステルまたはフェニルまたはベンジルカルバメートへと変換されており、そのエステルまたはカルバメートは非置換であるか、または低級アルキルおよび/またはハロゲン、またはその混合物によりモノまたはポリ置換されているが、ただし、OR基は重合性二重結合を含有しない、光化学的に架橋したセルロースまたはアミロース誘導体類である。

OH基のOR基へのエステル化またはカルバメート変換では、OH基の水素を式R $^{\cdot}-C$ (=O)-のアシル基に、またはカルバミン酸R $^{\cdot}-NH-C$ (=O)-のアシル基に代える。

上記および下記において、低級基および低級化合物類は、炭素原子 (C原子) を例えば、7個まで、好ましくは4個まで有するものであると理解される。

多糖類は、例えば、セルロース、アミロース、キトサン、デキストリン、キシランおよびカードラン、キチンおよびイヌリンであり、これは、高純度の多糖類として得ることができる。重合化度(ピラノースおよびフラノース環の数)が少なくとも5である多糖類の使用が好ましく、特に、操作の容易さを確保するためには、少なくとも10のものが好ましい。

低級アルキルは、例えば、メチル、エチル、プロピルまたはブチルなどのC1-C4アルキルであり、これは、非置換であってもよく、またはフッ素または塩素などのハロゲンにより置換されていてもよく、例えば、トリフルオロメチルまたはトリクロロメチルである。

アリール自体は、例えば、フェニルまたはナフチル、例えば1-または2-ナフチル、または置換フェニルまたはナフチル、例えば、低級アルキル、ハロー低

級アルキル、ヒドロキシ、低級アルコキシ、低級アルカノイルオキシ、ハロゲンによりおよび/またはシアノにより置換されているフェニルまたはナフチルである。

アリールは、好ましくは、上記のように非置換かまたは置換されているフェニルであり、特にフェニルである。

アリールアルキルは、好ましくは、アリール低級アルキル、特に、フェニル低級アルキル、より具体的には、フェニルエチルまたはベンジルである。

低級アルコキシは、例えば、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、またはtert-ブトキシであり、好ましくはエトキシであり、特にメトキシである。

低級アルカノイルオキシは、例えば、プロピオニルオキシまたはピバロイルオキシであり、好ましくはアセチルオキシである。

ハロゲンは、例えば、塩素またはフッ素であり、また臭素およびヨウ素である

ハロ低級アルキルは、例えば、2-または3-ハロー低級アルキルであり、例 えば、2-ハロプロピル、3-ハロプロピル、または3-ハロー2-メチループ ロピルである。

ヘタリール (Hetaryl) は、特に、芳香族種の単環式、更には二環式または多環式基であると理解される。二環式および多環式ヘタリールは、多くの複素環式環または好ましくは複素環と1またはそれ以上、例えば、1または2つの、特に1つの縮合炭素環式環、特にベンゾ環から構成され得る。個々の環それぞれは、例えば、3、5、6、7個の環構成員および特に5または6個の環構成員を含有する。ヘタリールは、特に、アザー、チアー、オキサー、チアザー、チアジアザー、オキサザー、ジアザー、またはテトラザー環式基である。

ヘタリールは、特に、単環式モノアザー、モノチアーまたはモノオキサー環式 基、例えば、ピリル、例えば、2-ピリルまたは3-ピリル、ピリジル、例えば 、2-、3-、または4-ピリジル、チエニル、例えば、2-または3-チエニ ル、またはフリル、例えば、2-フリル;二環式モノアザー、モノオキサーまた はモノチアー環式基、例えば、インドリル、例えば、2-または3-インドリル 、キノリニル、例えば、2-または4-キノリニル、イソキノリニル、例えば、 1-

イソキノリニル、ベンゾフラン、例えば、2-または3-ベンゾフラニル、またはベンゾチエニル、例えば、2-または3-ベンゾチエニル;単環式ジアザー、トリアザー、テトラアザー、オキサザー、チアザー、またはチアジアザー環式基、例えば、イミダゾリル、例えば、2-イミダゾリル、ピリミジニル、例えば、2-または4-ピリミジニル、トリアゾリル、例えば、1,2,4-トリアゾルー3-イル、テトラゾリル、例えば、1-または5-テトラゾリル、オキサゾリル、例えば、2-オキサゾリル、イソオキサゾリル、例えば、3-または4-イソオキサゾリル、チアゾリル、例えば、2-チアゾリル、イソチアゾリル、例えば、3-または4-イソチアゾリル、または1,2,4-または1,3,4-チアジアゾリル、例えば、1,2,4-チアジアゾルー3-イルまたは1,3,4-チアジアゾルー2-イル、または二環式ジアザー、オキサザーまたはチアザー環式基、例えば、ベンズイミダゾリル、例えば、2-ベンズイミダゾリル、何えば、2-ベンズチアゾリル、例えば、2-ベンズチアゾリル、例えば、2-ベンズチアゾリル、例えば、2-ベンズチアゾリルである。

ヘタリール基は、非置換であるかまたは置換基を持つ。環上炭素原子での適切な置換基は、例えば、上記アリール基のところで記載した置換基とさらにオキソ (=0) である。環上窒素原子は、例えば、低級アルキル、アリール低級アルキル、低級アルカノイル、ベンジル、カルボキシ、低級アルコキシカルボニル、ヒドロキシ、低級アルコキシ、低級アルカノイルオキシにより、またはオキシド (-0) により置換され得る。ヘタリールは、特に、ピリジル、チエニル、ピリルまたはフリルである。

ヘタリールアルキル基は、上記のヘタリール基と前記のアルキル基、特に低級 アルキル基から構成される。ヘタリール低級アルキルは、特に、ピリジルー、チ エニル、ピリルーまたはフリルーメチルである。

本発明の化合物類は、次のとおりに製造する:OH基がOR基として、エステル化されているか、またはカルバメートへと変換されいる多糖類誘導体類を、予

め支持体上にコーティングした後か、または予めエマルションを用いて純粋な物質として状態調節した後に、(hv)-照射により架橋させて、本発明の化合物類

を形成させる。

架橋は、様々な波長の照射エネルギーを供給することにより、例えば、レーザービームにより、または好ましくは常用の浸漬性 (submersible) 水銀灯を用いる照射により、実施できる。照射に適した懸濁剤は、例えば、不活性溶媒、例えば、炭化水素類、例えば、ヘキサンまたはメタノール、エタノール、プロパノールまたはイソプロパノールまたはそれらの水性混合物などの低級アルカノール、エーテル性溶媒、例えば、ジエチルエーテル、または四塩化炭素、またはアセトニトリルである。

光化学的架橋は、所望により、光増感剤の存在下、例えば、チオキサントンの 存在下で実施してもよい。

支持体として、二酸化シリコン、例えば、シリカゲルまたは修飾シリカゲル、特に、アミノシラン化シリカゲル、ガラス、さらには酸化アルミニウム(アルミナ)、グラファイトまたは酸化ジルコニウム(ジルコニア)を使用することができる。

出発物質として使用した、OH基がOR基として、エステル化されているか、またはカルバメート(ウレタン)へと変換されいる多糖類は、多糖類化合物の遊離のOH基をエステル化するか、またはそれらをカルバメート(ウレタン)へと変換することにより、製造する。

エステル化およびカルバメート形成は、イソシアナートまたは反応性機能的カルボン酸誘導体との反応による、それ自体既知の方法で実施する。

例えば、エステル化は、非置換または置換ベンゾイルハライド類、特に、ベン ゾイルクロリド、対応するカルボン酸無水物または対応するカルボン酸の混合物 、および適切な脱水剤を用いて遂行できる。

エステル化する場合、エステル化を妨害しないあらゆる不活性溶媒を使用することができ、触媒、例えば、4 - (N・N - ジメチルアミノ)ピリジンのような第3級アミンの添加も有用である。

カルバメート形成は、普通、適切な触媒の存在下、適切なイソシアナートとの 反応により実施する。触媒として、ルイス塩基、例えば、第3級アミン、あるい・

はルイス酸、例えば、スズ化合物、例えば、ジブチルスズジラウレートを使用することができる。

反応は、好ましくは、同時に溶媒として働く第3級塩基の存在下、例えば、ピリジンまたはキノリンの存在下で実施するが、反応促進物質である4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジンを第3級塩基として使用することも好ましい。

OH基をエステル化またはカルバメート形成により対応するOR基に変換する場合、特に、非置換または置換ベンゾイルクロリドまたはフェニルインシアナートを使用する。

好ましくは、クロロまたはメチル置換フェニルイソシアナートまたはベンゾイルクロリドを使用して、メチル基および塩素原子をお互いに対してメタ位またはオルソ位に配置することができる。

本発明の光化学的に架橋したポリサッカライド誘導体類は、エナンチオマーのクロマトグラフィー分離用のキラル担体として使用する。

予期に反して、本発明の方法によれば、光重合性官能基を持たない多糖類誘導体を、溶媒に対する高度の安定性を達成しつつ、固定化することができる。意外にも、高分離能は、固定化後も十分に保持されている。

この固定化により、例えば、塩化メチレン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、ジオキサン、または酢酸エチルを含有し、かつ非固定化多糖類誘導体類を溶解する移動相の使用が可能になる。

このような移動相の使用は、非常に多くのラセミ化合物のエナンチオマー分離 においてより良い結果をもたらし、また、難溶性試料の溶解を可能にする。

状態調節した形態の本発明の光化学的に架橋した多糖類もまた、エナンチオマーのクロマトグラフィー分離用の純粋な重合体として使用できる。

更に考えられる応用は、木材、紙、プラスチックおよび金属などの様々な材料 上の被膜の形成における架橋した多糖類誘導体の使用である。該被膜は光構築す ることもできる。 本発明の光化学的に架橋した多糖類は、多種多様な応用のための様々な膜の製造用材料としても使用できる。

様々なクロマトグラフィーエナンチオマー分離については、製造の部 (実施例) の後により詳細に記載および説明する。

下記の実施例(出発物質および中間体の製造を含む)は、本発明の例示説明およびより良い理解のために与える。温度はセ氏であり、(特記しない限り)圧力はバールである。

実施例1

セルローストリベンゾエート (既知の方法: Chirality, 3 (1991) 43に従い製造) 1.539を塩化メチレン 60 mlに溶解する。アミノシラン化シリカ (Nucleosil-4000、粒子サイズ 10 μ m、Macherey-Nagelから既知の方法に従い製造) 49をその溶液に懸濁する。次いで、懸濁液を回転エバポレーターで濃縮し、高度真空下で乾燥させる。

固定化

コーティングした物質 5 gをメタノール 1 0 0 mlおよび水 4 0 0 mlの混合物に 懸濁し、撹拌する。懸濁液を浸漬性水銀灯(Philips、HPK-125ワット、石英被包)で 2 0 時間照射する。懸濁液を濾過し、フィルター・ケーキをメタノールで洗 浄し、乾燥させる。非固定化物質を除去するために、次いで、照射生成物をソッ クスレー抽出器にて 1 6 時間塩化メチレンで抽出する。不溶性残渣を塩化メチレン約 3 0 mlに懸濁し、約 3 0 分間撹拌する。次いで、ヘキサン 3 0 0 mlを加える (添加速度: 1 ml/分)。生成物を濾過して単離し、ヘキサンで洗浄する。

実施例2

元素分析: C 6·20%。

実施例1と同様にして、アミノシラン化シリカ4・0 9をセルローストリス(4ーメチルベンゾエート)(既知の方法: J.Chromatogr.,595(1992)63に従い製造する)1・5 3 9でコーティングする。セルロース誘導体の光化学的固定化は、実施例1と同様に、メタノール100 mlおよび水300 mlの混合物中で行う。塩化メチレンでの抽出による非固定化物質の除去およびヘキサンでの処理による再状態

調節もまた、同様に実施する。

元素分析: C 16·97%。

実施例3

セルローストリス(4-メチルベンゾエート)ビーズ (既知の方法: J.Chromato gr.,595(1992)63に従い製造する) 3・0 gをメタノール 1 0 0 mlおよび水 4 0 0 mlの混合物に懸濁し、撹拌する。懸濁液を浸漬性水銀灯 (Philips、HPK-125ワット、石英被包) で 2 0 時間照射する。懸濁液を濾過し、フィルター・ケーキをメタノールで洗浄し、乾燥させる。次いで、固形物質をソックスレー抽出器にて 1 6 時間塩化メチレンで抽出する。不溶性残渣を塩化メチレン約 3 0 mlに懸濁し、約 3 0 分間撹拌する。次いで、ヘキサン 3 0 0 mlを加える (添加速度: 1 ml/分)。生成物を濾過して単離し、ヘキサンで洗浄する。

実施例4

実施例1と同様にして、アミノシラン化シリカ4・0 9をセルローストリス(3 ーメチルベンゾエート)(既知の方法: J.Chromatogr.,595(1992)63に従い製造する)1・5 3 9でコーティングする。セルロース誘導体の光化学的固定化は、実施例1と同様に、メタノール150 mlおよび水300 mlの混合物中で行う。塩化メチレンでの抽出による非固定化物質の除去およびヘキサンでの処理による再状態調節もまた、同様に実施する。

元素分析: C 15·83%。

実施例5

実施例1と同様にして、アミノシラン化シリカ4・0 9をセルローストリス(2ーメチルベンゾエート)(既知の方法:J.Chromatogr.,595(1992)63に従い製造する)1・5 3 9でコーティングする。セルロース誘導体の光化学的固定化は、実施例1と同様に、メタノール100mlおよび水400mlの混合物中で行う。塩化メチレンでの抽出による非固定化物質の除去およびヘキサンでの処理による再状態調節もまた、同様に実施する。

元素分析: C 11.66%。

実施例 6

実施例1と同様にして、アミノシラン化シリカ4・09をセルローストリス(4 ーメチルベンブエート)(既知の方法:J.Chromatogr.,595(1992)63に従い製造す

る) 1・5 3 9でコーティングする。セルロース誘導体の光化学的固定化は、実施例1と同様に、メタノール200mlおよび水300mlの混合物中で行う。塩化メチレンでの抽出による非固定化物質の除去およびヘキサンでの処理による再状態調節もまた、同様に実施する。

元素分析: C 19·24%。

実施例7

実施例 1 と同様にして、アミノシラン化シリカ $4\cdot 0$ 9をセルローストリス (4 - tert-プチルベンゾエート)(既知の方法: J. Chromatogr., 595(1992)63に従い製造する) $1\cdot 5$ 3 9でコーティングする。セルロース誘導体の光化学的固定化は、実施例 1 と同様に、メタノール 1 0 0 m 1 および 4 0 0 m 1 の混合物中で行う。塩化メチレンでの抽出による非固定化物質の除去およびヘキサンでの処理による再状態調節もまた、同様に実施する。

元素分析: C 4 · 4 1 %。

実施例8

実施例1と同様にして、アミノシラン化シリカ4・0 gをセルローストリス(4 - フルオロベンゾエート) (既知の方法: J. Chromatogr.,595(1992)63に従い製造する) 1・5 3 gでコーティングする。セルロース誘導体の光化学的固定化は、実施例1と同様に、メタノール150mlおよび250mlの混合物中で行う。塩化メチレンでの抽出による非固定化物質の除去およびヘキサンでの処理による再状態調節もまた、同様に実施する。

実施例9

実施例1と同様にして、アミノシラン化シリカ4・0 9をセルローストリス(2,5 ージクロロベンゾエート)(既知の方法:J.Chromatogr.,595(1992)63に従い製造する)1・5 3 9でコーティングする。セルロース誘導体の光化学的固定化は、実施例1と同様に、メタノール150mlおよび250mlの混合物中で行う。塩化メチレンでの抽出による非固定化物質の除去およびヘキサンでの処理による再

状態調節もまた、同様に実施する。

元素分析: C 12·38%; C17·73%。

実施例10

セルローストリス (フェニルカルバメート) (既知の方法: J.Chromatogr.,363(1986)173に従い製造する) $2 \cdot 4$ gをテトラヒドロフラン 3 6 mlに溶解する。得られた溶液を 3 部に分ける。アミノシラン化シリカ (Nucleosil-4000、粒子サイズ 1 0 μ m、Macherey-Nagel) $5 \cdot 5$ gを続いてその 3 部と混合し、次いで、回転エバポレーターで濃縮する。真空乾燥後、生成物 $7 \cdot 5$ gを単離する。

固定化:

その物質5・0 gをヘキサン(異性体混合物)300mlに懸濁し、撹拌する。懸濁液を浸漬性水銀灯(Philips、HPK-125ワット、石英被包)で24時間照射する。沈澱を濾取し、ヘキサンで洗浄し、乾燥させる。収量:4・9 g。この生成物をソックスレー抽出器にて17時間テトラヒドロフランで抽出する。不溶性残渣をテトラヒドロフラン約30mlに懸濁し、ヘキサン300mlを加える(添加速度:1・2ml/分)。生成物を濾過して単離し、ヘキサンで洗浄する(3・4 g)。

実施例11

セルローストリス (フェニルカルバメート) (既知の方法: J.Chromatogr.,363(1986)173に従い製造する) $1 \cdot 2$ gをテトラヒドロフラン 1 8 mlに溶解する。得られた溶液を 3 部に分ける。アミノシラン化シリカ (Nucleosil-4000、粒子サイズ 1 0 μ m、Macherey-Nagel) $2 \cdot 7$ 5 gを続いてその 3 部と混合し、次いで、回転エバポレーターで濃縮する。真空乾燥後、生成物 $3 \cdot 7$ gを単離する。

固定化:

サンで洗浄する。収量 3・2 %。

元素分析:C 15·53%; H 1·26%; N 1·89%。

実施例12

セルローストリス(3,5-i)メチルフェニルカルバメート)(既知の方法:J.C hromatogr.,363(1986)173に従い製造する) 1 gをテトラヒドロフラン1 3.9 ml に溶解する。得られた溶液を3 部に分ける。アミノシラン化シリカ(Nucleosil-4000、粒子サイズ 7 μ m、Macherey-Nagel) 2.3 gを続いてその3 部と混合し、次いで、回転エバポレーターで濃縮する。真空乾燥後、生成物3.1 gを単離する。

固定化:

その物質 3・1 9をヘキサン(異性体混合物) 2 5 0 m に懸濁し、撹拌する。懸濁液を浸漬性水銀灯 (Philips、HPK-125ワット、石英被包) で 2 4 時間照射する。沈澱を濾取し、ヘキサンで洗浄し、乾燥させる。収量:3・0 3 9。この生成物をソックスレー抽出器にて 1 7 時間テトラヒドロフランで抽出する。不溶性残渣をテトラヒドロフラン約 3 0 m に懸濁し、ヘキサン 3 0 0 m を加える(添加速度:1・2 m / 分)。生成物を濾過して単離し、ヘキサンで洗浄する(2・6 g)。元素分析:C 1 3・6 4 %;H 1・2 7 %;N 1・4 3 %。

実施例13

セルローストリス(3,5ージメチルフェニルカルバメート)ビーズ (既知の方法に従い製造する) 7・5 9をチオキサントン150 mgと共にヘキサン (異性体混合物) 300 mlに懸濁し、撹拌する。懸濁液を浸漬性水銀灯 (Philips、HPK-125ワット、石英被包) で24時間照射する。懸濁液を濾過し、フィルター・ケーキをイソプロパノールおよびヘキサンで洗浄し、乾燥させる。次いで、固形物質をソックスレー抽出器にて16時間テトラヒドロフランで抽出する。不溶性残渣をテトラヒドロフラン約70 mlに懸濁し、約30分間撹拌する。その後、ヘキサン500 mlを加える (添加速度:1 ml/分)。生成物を濾過して単離し、ヘキサンで洗浄する。

実施例14

セルローストリス (4-メチルフェニルカルバメート)(既知の方法: J.Chroma togr., 363(1986)173に従い製造する) $2\cdot 839$ をテトラヒドロフラン 50 mlに溶解する。得られた溶液を3部に分ける。アミノシラン化シリカ (Nucleosil-4000)

粒子サイズ 10μ m、Macherey-Nagel) 8.5 gを続いてその 3 部と混合し、次いで、回転エバポレーターで濃縮する。真空乾燥後、生成物 1.1 gを単離する。固定化 A:

その物質4・0 9をヘキサン(異性体混合物)300 mlに懸濁し、撹拌する。懸濁液を浸漬性水銀灯(Philips、HPK-125ワット、石英被包)で24時間照射する。沈澱を濾取し、ヘキサンで洗浄し、乾燥させる。収量:3.939。この生成物をソックスレー抽出器にて22時間テトラヒドロフランで抽出する。不溶性残渣をテトラヒドロフラン約30 mlに懸濁し、ヘキサン300 mlを加える(添加速度:1・2 ml/分)。生成物を濾過して単離し、ヘキサンで洗浄する(3・509)。固定化B:

その物質 4・0 9をチオキサントン4 0 mgと共にヘキサン(異性体混合物)30 0 mlに懸濁し、撹拌する。懸濁液を浸漬性水銀灯(Philips、HPK-125ワット、石英被包)で2 4 時間照射する。沈澱を濾取し、ヘキサンで洗浄し、乾燥させる。収量:3・9 9。この生成物をソックスレー抽出器にて2 4 時間テトラヒドロフランで抽出する。不溶性残渣をテトラヒドロフラン約30 mlに懸濁し、ヘキサン30 mlを加える(添加速度:1・2 ml/分)。生成物を濾過して単離し、ヘキサンで洗浄する。

収量:3.89。

元素分析: C 14·75%; H 1·31%; N 1·56%。

実施例15

セルローストリス $(4-\rho$ ロロフェニルカルバメート) (既知の方法: J.Chroma togr.,363(1986)173に従い製造する) $3\cdot 3$ gをテトラヒドロフラン 5 0 mlに溶解する。得られた溶液を 3 部に分ける。アミノシラン化シリカ (Nucleosil-4000、粒子サイズ 1 0 μ m、Macherey-Nagel) $7\cdot 7$ gを続いてその 3 部と混合し、次い

で、回転エバポレーターで濃縮する。真空乾燥後、生成物 10・6 9を単離する。 固定化 A:

その物質 4・0 9をヘキサン(異性体混合物) 3 0 0 m に懸濁し、撹拌する。懸濁液を浸漬性水銀灯 (Philips、HPK-125ワット、石英被包) で 2 4 時間照射する。

沈澱を濾取し、ヘキサンで洗浄し、乾燥させる。収量:3・8 9 9。この生成物をソックスレー抽出器にて1 8時間テトラヒドロフランで抽出する。不溶性残渣をテトラヒドロフラン約30 mlに懸濁し、ヘキサン300 mlを加える(添加速度:1・2 ml/分)。生成物を濾過して単離し、ヘキサンで洗浄する(3・6 9)。

固定化B:

その物質 4・0 9をチオキサントン 4 0 mgと共にヘキサン(異性体混合物) 3 0 0 mlに懸濁し、撹拌する。懸濁液を浸漬性水銀灯(Philips、HPK-125ワット、石英被包)で 2 4 時間照射する。沈澱を濾取し、ヘキサンで洗浄し、乾燥させる。収量: 3・8 9。この生成物をソックスレー抽出器にて 2 0 時間テトラヒドロフランで抽出する。不溶性残渣をテトラヒドロフラン約 3 0 mlに懸濁し、ヘキサン 3 0 0 mlを加える(添加速度: 1・2 ml/分)。生成物を濾過して単離し、ヘキサンで洗浄する。

収量:3・29。

元素分析: C 9·88%; N 1·18%; C1 2·90%。

実施例16

セルローストリス $(3-\rho$ ロロー4-メチルフェニルカルバメート) (既知の方法: J.Chromatogr.,363(1986)173に従い製造する) $2\cdot 3$ 9をテトラヒドロフラン4 8 m]に溶解する。得られた溶液を3 部に分ける。アミノシラン化シリカ(Nucleosil-4000、粒子サイズ1 0 μ m、Macherey-Nagel) $8\cdot 1$ 9を続いてその3 部と混合し、次いで、回転エバポレーターで濃縮する。真空乾燥後、生成物1 0 $\cdot 1$ 9 を単離する。

固定化A:

その物質 3・9 9をヘキサン(異性体混合物) 3 0 0 m1に懸濁し、撹拌する。懸

濁液を浸漬性水銀灯 (Philips、HPK-125ワット、石英被包) で24時間照射する。沈澱を濾取し、ヘキサンで洗浄し、乾燥させる。収量:3・659。この生成物をソックスレー抽出器にて17時間テトラヒドロフランで抽出する。不溶性残渣をテトラヒドロフラン約30㎡に懸濁し、ヘキサン300㎡を加える(添加速度:1・2㎡/分)。生成物を濾過して単離し、ヘキサンで洗浄する(3・49)。

固定化B:

その物質 3・6 9をチオキサントン 3 6 mgと共にヘキサン(異性体混合物) 3 0 0 mlに懸濁し、撹拌する。懸濁液を浸漬性水銀灯(Philips、HPK-125ワット、石英被包)で 2 4 時間照射する。沈澱を濾取し、ヘキサンで洗浄し、乾燥させる。収量:3. 4 1 9。この生成物をソックスレー抽出器にて 1 7 時間テトラヒドロフランで抽出する。不溶性残渣をテトラヒドロフラン約 3 0 mlに懸濁し、ヘキサン3 0 0 mlを加える(添加速度:1・2 ml/分)。生成物を濾過して単離し、ヘキサンで洗浄する。

収量: 3·3 9。

元素分析: C 11.95%; N 1.26%; C 3.12%。

実施例17

アミローストリス(3,5-i)メチルフェニルカルバメート)(既知の方法:Che m.Lett.1987,1857に従い製造する) $1\cdot 2$ gをテトラヒドロフラン15 m]および塩化メチレン15 m]の混合物に溶解する。得られた溶液を3 部に分ける。アミノシラン化シリカ(Nucleosil-4000、粒子サイズ10 μ m、Macherey-Nagel) $3\cdot 6$ g を続いてその3 部と混合し、次いで、回転エバポレーターで濃縮する。真空乾燥後、生成物 $4\cdot 4$ gを単離する。

固定化:

その物質4・19をチオキサントン41mgと共にヘキサン(異性体混合物)300mlに懸濁し、撹拌する。懸濁液を浸漬性水銀灯 (Philips、HPK-125ワット、石英被包)で24時間照射する。沈澱を濾取し、ヘキサンで洗浄し、乾燥させる。収量:4・19。この生成物をソックスレー抽出器にて17時間塩化メチレンで、次いで、22時間テトラヒドロフランで抽出する。不溶性残渣をテトラヒドロフ

ラン約30 m に懸濁し、ヘキサン300 m を加える(添加速度: $1\cdot 2$ m / 分)。 生成物を濾過して単離し、ヘキサンで洗浄する。収量: $3\cdot 8$ 9。

元素分析: C 13.01; H 1.26; N 1.34。

カラム充填:

得られた物質2.59をヘキサン/2-プロパノール(90:10、容量%)2

5 ml中、またはクロロホルム/ヘプタン(50:50、容量%)中のスラリーとし、このスラリー法を用いて圧力 100 バールでスチールカラム(25 cm×0.4 cm)に入れる。

実施例18

アミロース(分子量~150 000、Serva)を丸底フラスコ中、窒素でフラッシュさせながら 6 時間 130 ℃で乾燥させる。次いで、室温で所定順序でピリジン 25 ml、ジプチルスズラウレート $0\cdot 1$ ml、および (S)-1-7 ェニルエチルイソシアナート 10 mlを加える。懸濁液を還流温度(浴温 130 ℃)で 72 時間沸騰させる。溶液を 60 ℃まで冷却後、メタノール 50 mlを加え、得られた懸濁液をメタノール 300 mlに注ぐ。懸濁液を濾過し、メタノールで洗浄する。 固形残渣を塩化メチレン 120 mlに溶解する。得られた溶液を濾過し、メタノール 500 mlに沈澱させる。沈澱を濾取し、メタノールで洗浄する。フィルター・ケーキを再度、塩化メチレン 120 mlに溶解し、エタノール 500 mlで沈澱させる。沈澱を濾取し、エタノール 500 mlで沈澱させる。沈澱を濾取し、エタノール 500 mlで沈澱させる。沈澱を濾取し、エタノールで洗浄し、高度真空下 60 ℃で乾燥させる。収量:49。元素分析:計算値 200 に 200 に

アミローストリス((S)ー1ーフェニルエチルカルバメート) 2 gをテトラヒドロフラン 3 0 ml および塩化メチレン 3 0 ml の混合物に溶解する。得られた溶液を 3 部に分ける。アミノシラン化シリカ (Nucleosil-4000、粒子サイズ 7 μ m、Mac herey-Nagel) $6 \cdot 6$ gを続いてその 3 部と混合し、次いで、回転エバポレーターで濃縮する。真空乾燥後、生成物 $8 \cdot 3$ gを単離する。

固定化:

その物質3·29をチオキサントン32mgと共にメタノール/水(各175ml)

の混合物に懸濁し、撹拌する(400回転/分)。懸濁液を浸漬性水銀灯(Philips、HPK-125ワット、石英被包)で21時間照射する。沈澱を濾取し、エタノール100 ml で洗浄し、乾燥させる。収量:3・28 g 。この生成物をソックスレー抽出器にて15時間テトラヒドロフランで抽出する。不溶性残渣をテトラヒドロフラン約30 ml に懸濁し、ヘキサン300 ml を加える(添加速度: $1\cdot6$ ml /分)

生成物を濾過して単離し、ヘキサンで洗浄する。収量: 3·19(76·9%固定化)。

キラル固定相の試験:

実施例2、4、6、11、12、14~17の各相を様々なラセミ構造物および様々な移動相を用いて試験する(表参照)。

HPLCクロマトグラフィーは、シマズLC-6Aシステムを用い、流速 $0\cdot7$ ml/分、室温で実施する。検出は、UV分光法および偏光分析法 (Perkin Elmer 241 LC) により遂行する。分離係数 α は、測定値として定める。

$$\alpha = \frac{k'_2}{k'_1} = \frac{t_2 - t_0}{t_1 - t_0}$$
 式中、 k'_2 および k'_1 は、第 2 および第 1 溶出エナン

チオマーのそれぞれの容量比であり、 t_2 および t_1 はその保持時間である。 t_0 は、 t_1 しゃにエーブチルベンゼン(保持されない化合物)の溶出時間である。 実施例2の生成物を用いるクロマトグラフィー分離における分離係数

移動相	ヘキサン/	ヘブタン1
	2-プロバノール	クロロホルム
	9:1	6:4
	不溶性	1.21
о сн,сосн,	-	1.59
C) C,	2.11	1.28

移動相	ヘキサン/	ヘプタン・1
	2-プロパノール	クロロホルム .
	9:1	6:4
H ₃ C CH ₃	6.43	1.40
P - 32	1.29	1.19
	1.28	1.0
HO CH,	1.37	1.0
O.A.	1.37	1.0
E1 O	1.72	1.51
HO_CH ₄	1.59	1.57

実施例4の生成物を用いるクロマトグラフィー分離における分離係数

移動相	ヘプタン/ クロロホルム/ エタノール 60:40:3	クロロホルム/	ヘプタン/ クロロホルム/ エタノール 75:25:0.5		クロロホルム ヘプタン 9:1	ヘキサン/ 2-ブロバノール 9:1
CH	-	-	1.0	•	1.38	1.25

移動相	ヘプタン1	ヘプタン1	ヘプタンノ	ヘプタン1	クロロホルム/	ヘキサンノ
19 2010	クロロホルム/	クロロホルム/	クロロホルム/	クロロホルム	ヘプタン	2-プロパノール
	エタノール	エタノール	エタノール	75:25	9:1	9:1
	60:40:3	65:35:1	75:25:0.5			
H,COOC J. C.F.,	1.0	1.08	1.15	1.19	1.16	1.17
CH ₃	1.18	1.22	1.24	1.23	1.23	1.41
O.S.O	1.38	1.55	1.96	1.89	2.05	2.12
C C C C C C C C C C C C C C C C C C C	1.0	1.0	1.36	1.30	1.53	1.54
- X	1.37	1.38	1.42	1.39		1.39
	1.24	1.22			不溶性	不溶性
но сн,	1.49	1.60	1.72	1.71	1.71	1.56

実施例6の生成物を用いるクロマトグラフィー分離における分離係数

移動相	ヘプタン1
	クロロホルム/
	エタノール
	60:40:3
	1.45
HO_CF ₃	1.0
	1.29
o ch.coch,	1.45

実施例9の生成物を用いるクロマトグラフィー分離における分離係数

移動相	ヘプタン/
	クロロホルム 70:30
유 6H ₂	70.50
H ₂ C _N H ₀	1.13
o H	1.17

移動相	ヘプタント
	クロロホルム
	70:30
o chicochi	1.43

実施例11の生成物を用いるクロマトグラフィー分離における分離係数

74 El 124	ヘキサン/	クロロホルム/
移動相	. —————————————————————————————————————	
	2プロバノール	ヘプタン
	9:1	1:1
HO CF,	1.46	1.50
	1.27	1.0
CIN CH,	1.45	2.06
CI COOCH(CH,),	1.0	1.24
HO CF ₂ CF ₃	2.00	2.22
но сн,	1.18	1.24

実施例12の生成物を用いるクロマトグラフィー分離における分離係数

移動相	ヘキサン/	クロロホルム/	ヘプタン /
	2-プロパノール	ヘプタン	THF/
	9:1	1:1	2-プロパノール
			85:15:1
H,C CH,	1.46	1.48	1.67
OH OH	1.15	1.40	1.00
O OH	1.40	1.23	1.30
CAO	1.52	1.51	1.00
HO_CF,	2.56	2.96	2.11
осн,	2.38	2.09	1.90
CI OH COOCH(CH ₃) ₂	1.40	1.63	1.55
HO CF,CF,	2.76	6.45	2.04

移動相	ヘキサン/	クロロホルム/	ヘプタンリ
	2-プロパノーバ	ヘプタン	THF/
	9:1	1:1	2-プロパノール
			85:15:1
но сн,			
	1.62	1.34	1.66

実施例14の生成物を用いるクロマトグラフィー分離における分離係数

固定化法	Α	В	8
移動相	ヘキサン/	ヘキサン/	クロロホルム/
	2-プロパノール	2-プロパノール	ヘプタン
	9:1	9:1	1:1
H,C CH,	1.40	1.21	1.0
QA O	1.45	1.37	1.0
HO_CF ₃	1.52	1.49	1.58
	1.42	1.35	1.0
O CH,	1.22	1.31	1.39
CI COOCH(CH ²) ²	1.37	1.23	1.36

固定化法	A	В	В
移動相	ヘキサン/	ヘキサン/	クロロホルム/
	2-プロパノール	2-プロパノール	ヘプタン
	9:1	9:1	1:1
HO CF,CF,	2.39	2.11	2.48
HO CH,	1.22	1.21	1.23

実施例15の生成物を用いるクロマトグラフィー分離における分離係数

固定化法	Α	Α	В	В
移動相	ヘキサン/	クロロホルム	ヘキサン/	クロロホルム/
	2-プロパノール	ヘプタン	2-プロバノール	ヘプタン
	9:1	1:1	9:1	1:1
O.A.O	1.64	1.39	1.49	1.0
HO CF,	1.39	1.30	1.0	1.20
المالية المالي	1.44	1.45	1.31	1.29
O CH,	1.24	1.74	1.19	1.87
COOCH(CH,)	1.0	1.32	1.0	1.18

固定化法	A	A	В	B.
移動相	ヘキサン/ 2-プロパノール 9:1	クロロホルム/ ヘプタン 1:1	ヘキサン/ 2-プロパノール 9:1	クロロホルム/ ヘプタン 1:1
HO CF ₂ CF ₃	1.74	2.03	1.0	1.43

実施例16の生成物を用いるクロマトグラフィー分離における分離係数

固定化法	Α	Α	В	В
移動相	ヘキサン/	クロロホルム/	ヘキサン/	クロロホルム/
	2・プロバノール	ヘプタン	2-プロパノール	ヘプタン
	9:1	1:1	9:1	1:1
QA O	1.79	1.86	1.51 .	1.0
HO CF,	1.36	1.42	1.29	1.42
ا ا ا ا ا ا ا ا ا ا ا ا ا ا ا ا ا ا ا	1.31	1.24	1.25	1.18
O CH,	1.09	1.16	1.08	1.43
HO_CF,CF,	1.47	1.91	1.54	2.02
HO CH,	1.22	1.18	1.16	1.15

実施例17の生成物を用いるクロマトグラフィー分離における分離係数

移動相	ヘキサンノ	クロロホルム/	ヘキサン/
	2-プロバノール	ヘプタン	ジクロロメタン/
	9:1	1:1	2-プロパノール
			80:20:2.5
O.A.O	1.61	1.0	1.20
HO CF,	1.0	1.29	1.20
но сн	1.45	2.19	1.73

実施例18の生成物を用いるクロマトグラフィー分離における分離係数

移動相	ヘキサン/ 2-プロバノール 9:1	ヘプタン/ クロロホルム/ 2-プロパノール 75:25:1	ヘプタン/ クロロホルム 1:1
H ₃ C N CH ₃	1.85	1.62	1.57
ОН ОН	1.19	1.23	1.23

移動相	ヘキサン/	ヘプタン	ヘブタン /
	2-プロバノール	クロロホルム/	クロロホルム
	9:1	2-プロパノール	1:1
		75:25:1	
HO_CF ₃	1.40	1.59	1.54
	1.10	1.31	1.39
	1.50	1.54	1.56
NH.	1.86	2.01	2.00
HO CF,CF,	2.21	2.56	2.47
o chicochi	2.93	3.87	3.85

【国際調査報告】

PC - (EP 96/83145 PC 6 C8837/08 C08815/08 C08815/08 C08833/98 B01J28/08 C090185/98 Covering to International Patent Conditional (IPC) or to both national detail/cause and IPC FEELOS SEARCHED Lindows documentation manifesting observed followed by classification symbols: PC 6 C88 B01J C990 DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Alterpay* Cliation of decument, with indication, where appropriate, of the referent parages A JOURNAL OF LIQUID CHROMATOGRAPHY, vol. 18, no. 8, 1995, pages 1521-1532, XP806574145 L. OLIVEROS ET AL.: "Chiral chromatographic discrimination ability of a cell-lulose 3,5-dimethyl phenyl carbamate/10-undecendate mixed derivative fixed on several chromatographic matrices? Cited in the application see abstract EP,A, 0 321 882 (HERCULES INCORPORATED) 2B June 1989 See abstract EP,A, 0 321 882 (HERCULES INCORPORATED) 2B June 1989 See abstract Codemants which may drow doublet on printing daintido or selection of the international finance of the set which is not considered to be of particular relevance of the set which is not considered to be of particular relevance." Expendication of the international finance of the set which is not considered to be of particular relevance. Expendication of the international finance of the set which is not considered to be of particular relevance." A Londows developed the printing daintido or selection of the international finance of the set which is not considered to be of particular relevance. Expendication of the international finance of the set which is not considered to be of particular relevance. Expendication of the international finance of the set which is not considered to be of particular relevance of the set which is not considered to be of particular relevance of the set of the set which is not considered to be of particular relevance of the set of the se		INTERNATIONAL SEARC	H REPORT	Inter Sonal App	Series Va
CASSIFFCATION OF SUBJECT MATTER PC 6 C08837/90 C08815/90 C08837/90 C099105/99 Courtring to international Places Classification (IPC) or to both autional densities and IPC. FRIESS SEASCHED CORRESPONDED CORRESP				1	i
FRELDS SEARCHED	A. CLASSI	PICATION OF SUBJECT MATTER	00 001 120		
Putter documents are listed in the configuration of box C.	170 6	C00B37/00 C00B15/00 C00B533/	90 80175	0/00 0091	1103/00
Putter documents are listed in the configuration of box C.		the size of Day Chair and A			
DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT As pay* Cluston of decuments are included in the fields searched DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT As pay* Cluston of decument, with indication, where appropriate, of the relevant parages Redevant to claim No. JOURNAL OF LIQUID CHROMATOGRAPHY, vol. 18, no. 8, 1995, pages 1522-1532, XP690574145 L. OLIVEROS ET AL.: "Chiral chromatographic discrimination ability of a cellulose 3,5-dimethylphenylcarbamate/10-undecendate mixed derivative fixed on several chromatographic materices society in the application see abstract X Purther documents are listed in the continuation of box C. Special categories of end documents: A document offering the general date of the set which is not considered to be of periodical relevance problems and continued on the continuation of the continuat		·········	ancause and IPC		
DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Are gary* Citate on of document, with indication, where appropriate, of the relevant parages Relevant to claim No. JOURNAL OF LIQUID CHROMATOSRAPHY, vol: 18, no. 8, 1995, pages 152-1532, XP680574145 L, OLIVEROS ET AL.: "Chitral chromatographic discrimination ability of a cellulose 3,5-dimethylphenylcarbamate/10-undecencate mixed derivative fixed on several chromatographic matrices" cited in the application see abstract EP,A,0 321 882 (HERCULES INCORPORATED) 28 June 1989 see abstract -/ X Patent fundly members are listed to stoke. -/ X Patent fundly members are listed to stoke. -/ X Patent fundly members are listed to stoke. -/ Y Patent fundly members are listed to stoke. -/ Y Patent fundly members are listed to stoke. -/ Y Patent fundly members are listed to stoke. -/ Y Patent fundly members are listed to stoke. -/ Y Patent fundly members are listed to stoke. -/ Y Patent fundly members are listed to stoke. -/ Y Description of the stoke of the set which is not considered to be in periodical evidence on the set of the stoke of the set o	Minimum do IPC 6		ation symbols)		
DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT A Classon of document, with indication, where appropriate, of the relevant parages Relevant to claim No. JOURNAL OF LIQUID CHROMATOGRAPHY, vol: 18, no. 8, 1995, pages 1521-1532, XP680574145 L. OLIVEROS ET AL.: "Chiral chromatographic discrimination ability of a cellulose 3,5-dimethylphenylcarbamate/10-undecenoate mixed derivative fixed on several chromatographic matrices" cited in the application see abstract EP,A,0 321 882 (HERCULES INCORPORATED) 28 June 1989 See abstract -/ X Patent family members are listed in strice. To later documents we listed after the international fixing date or considered to be of particular relevance. A document defining the general date of the art which is not considered to be of particular relevance. A document defining the general date of the art which is not considered to be of particular relevance. A document defining the general date of the art which is not considered to be of particular relevance. A document defining the general date of the art which is not considered to be of particular relevance. A document defining the general date of the art which is not considered to be of particular relevance. A document defining the general date of the art which is not considered to be of particular relevance. A document defining the general date of the art which is not considered to be of particular relevance. A document defining the general date of the art which is not considered to involve an invention cannot be considered to under an invention cannot be considered to under an invention cannot be considered to under the truth document and the art. Y document defining the general date of the art which is not considered to under an invention cannot be considered to under an invention cannot be considered to under a date of the art. Y document of particular relevance, the datened in under the international date but later than the order than the art. Y document of particular relevance, the datened in under the international date bu	Documentati	on searched other than minimum documentation to the extent tha	t such documents are i	schuded in the fields	earched
Arrent Consideration of document, with indication, where appropriate, of the reterrant parages Arrent Citation of document, with indication, where appropriate, of the reterrant parages A JOURNAL OF LIQUID CHROMATOGRAPHY, vol: 18, no. 8, 1995, pages 1521-1532, XP0800574145 L. OLIVEROS ET AL.: "Chiral chromatographic discrimination ability of a cellulose 3,5-dimethyl phenyl carbamate/10-undecendate mixed derivative fixed on several chromatographic matrices* cited in the application see abstract EP,A,O 321 882 (HERCULES INCORPORATED) 28 June 1989 see abstract -/ X Primit family members are listed to some	Electronic de	ata base consulted chring the international search (name of data b	ere and, where practice	d, search terms used)	
Arrent Consideration of document, with indication, where appropriate, of the reterrant parages Arrent Citation of document, with indication, where appropriate, of the reterrant parages A JOURNAL OF LIQUID CHROMATOGRAPHY, vol: 18, no. 8, 1995, pages 1521-1532, XP0800574145 L. OLIVEROS ET AL.: "Chiral chromatographic discrimination ability of a cellulose 3,5-dimethyl phenyl carbamate/10-undecendate mixed derivative fixed on several chromatographic matrices* cited in the application see abstract EP,A,O 321 882 (HERCULES INCORPORATED) 28 June 1989 see abstract -/ X Primit family members are listed to some					
A JOURNAL OF LIQUID CHROMATOGRAPHY, vol: 18, no. 8, 1995, pages 1521-1532, XP0806374145 L. OLIVEROS ET AL.: "Chiral chromatographic discrimination ability of a cellulose 3,5-dimethylphenylcarbamate/10-undecenoate mixed derivative fixed on several chromatographic matrices" cited in the application see abstract EP,A,O 321 882 (HERCULES INCORPORATED) 28 June 1989 see abstract A document defining the general date of the art which is not considered to be of perfectual relevance. A document defining the general date of the art which is not considered to be of perfectual relevance. A document defining the general date of the art which is not considered to be of perfectual relevance. A document defining the general date of the art which is not considered to be of perfectual relevance. A document defining the general date of the art which is not considered to be of perfectual relevance. A document defining the general date of the art which is not considered to be of perfectual relevance. A document defining the general date of the art which is not considered to be of perfectual relevance, the claimed unremition artists of the state		0			·
JOURNAL OF LIQUID CHROMATOGRAPHY, vol. 18, no. 8, 1995, pages 1521-1532, XP680574145 L. OLIVEROS ET AL.: "Chiral chromatographic discrimination ability of a cellulose 3,5-dimethylphenylcarbamate/10-undecenoate mixed derivative fixed on several chromatographic matrices" cited in the application see abstract EP.A. 0 321 882 (HERCULES INCORPORATED) 28 June 1989 see abstract A document defining the general date of the art which is not considered to be of perfectular relevances: -/ X Patent family members are listed to some. T laser document published ables the tremethical filting date considered to be of perfectular relevances: -/ X Patent family members are listed to some. X Patent family members are listed to some. T laser document published ables the tremethical filting date to did to understand the principle or theory subscripting the movember. -/ X Patent family members are listed to some.	C DOCIM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
vol: 18, no. 8, 1995, pages 1521-1532, XP8060574145 L. OLIVEROS ET AL: "Chiral chromatographic discrimination ability of a cellulose 3,5-dimethylphenylcarbamate/10-undecenoate mixed derivative fixed on several chromatographic matrices" cited in the application see abstract EP,A, 0 321 882 (HERCULES INCORPORATED) 28 June 1989 see abstract -/ X Prient family members are listed in since and the second and the confinuation of box C. X Prient family members are listed in since. -/ Y later document special case of the date which is not considered to be of pericular relevance example of the second case of another, since on other special example (as application or which is cuted to exist the high special case of another is cuted to exist the outer special resonal (as specialco) C document which may throw doubts on priority dain(s) or which is cuted to exist the outer special resonal (as specialco) C document which may throw doubts on priority dain(s) or which is cuted to exist the outer special resonal (as specialco) C document which may throw doubts on priority dain(s) or which is cuted to exist the outer special resonal (as specialco) C document which may throw doubts on priority dain(s) or which is cuted to exist the exist the international filing date but such special resonal (as specialco) C document referring to an oral disclosure, use, calbition or considered to such content is taken allowed or cuted the content is taken allowed or cuted to be one of cuted the cuted	Ceretanh.	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	rdevant parrages		Relevant to claim No.
L. OLIVEROS ET AL.: "Chiral chromatographic discrimination ability of a cellulose 3,5-dimethylphenylcarbamate/10-undecenoate mixed derivative fixed on several chromatographic matrices cited in the application see abstract EP,A,O 321 882 (HERCULES INCORPORATED) 28 1,6,18 June 1989 see abstract -/ Special categories of ord documents: A' document defining the general data of the art which is not considered to be of persicular relevance considered to be of persicular relevance. E' canter document but published on or after the international filing date or priority date and set in conflict with the application but did to understand the principle or theory underlying the months of conflict or other special relation (as the or other special relation (as the order of the art which is not considered to months of the priority of the content of the published on priority dain(s) or which is cate to establish the published on priority dain(s) or which is cate to establish the published on priority dain(s) or other special relation (as the order of the same patient family of the international filing date but later than the priority date cate of another citation or other special relation (as the order of the same patient family of the international filing date but later than the priority date cate date of another citation or other special relation (as the order of the same patient family Determined the order of the same patient family Determined the considered of the same patient family Determined the comment of the same patient family Determined the priority of the international search Determined the priority of the international search poil (c) 1, 13, 13, 13, 13, 13, 13, 13, 13, 13,	A	vol. 18, no. 8, 1995,	·,		
3,5-dimethylphenylcarbamate/10-undecenoate mixed derivative fixed on several chromatographic matrices s' cited in the application see abstract EP,A,0 321 882 (HERCULES INCORPORATED) 28 June 1989 see abstract -/ X Putter documents are listed in the continuation of tox C. X Patent family members are listed in annex. -/ Y later document spublished after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the considered to be of particular relevance. P entire document defining the general date of the art which is not considered to be of particular relevance. P entire document but published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention cannot be considered novel or cannot be considered to be observance, the claumed unvention cannot be considered novel or cannot be considered to understand the principle or theory underlying the invention or other special reason (on specifical or extension of considered novel or cannot be considered to understand the principle or theory underlying the invention cannot be considered to understand the principle or theory underlying the invention or cannot be considered to understand in various or cannot be considered to understand the principle or theory underlying the invention or cannot be considered to understand the principle or theory underlying the invention or cannot be considered to understand the principle or theory underlying the invention or cannot be considered to understand the principle or theory underlying the invention or cannot be considered to understand the principle or theory underlying the invention or cannot be considered to understand the principle or theory underlying the invention or cannot be considered to understand the principle or theory underlying the invention or cannot be considered to understand the principle or cannot be co		L. OLIVEROS ET AL.: "Chiral chromatographic discrimination a	bility of		
cited in the application see abstract EP, A, O 321 882 (HERCULES INCORPORATED) 28 1,6,18 June 1989 see abstract -/ Special categories of grad documents: A' document defining the general date of the art which is not considered to be of purcular relevance to be of purcular relevance to be of purcular relevance to the original relevance to the original relevance of the continue to the published on or after the international filling date. C' document which may throw doubts on priority dain(s) or which is cotten special reason (as specified) C' document which may throw doubts on priority dain(s) or which is cotten special reason (as specified) C' document which may throw doubts on priority dain(s) or which is cited to enther special reason (as specified) C' document which may throw doubts on priority dain(s) or which is cited to understance to considered to make a inventive step when the document which the priority date claimed in their almost contact the considered to make an inventive step when the document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to unvolve an inventive step when the document is consistent on the other manual in the priority date claimed The document which may throw doubts on priority dain(s) or which is clothed to priority date and soc in conflict with the application of the considered to make a priority date and soc in conflict with the application of the considered to make a priority date and soc in conflict to the considered to make a priority date and soc in conflict with the application of the conflict of the morentation of the continuent is taken alone of the societies of the societie		3,5-dimethylphenylcarbamate/10-u mixed derivative fixed on severa			
June 1989 see abstract -/ X Patent family members are listed in sance. -/ Special categories of cived documents: A' document defining the general date of the art which is not considered to be of persocular relevance e' carrier document but published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the movestor or which is cited to enable the published on priority dain(s) or which is cited to enable the published on a sance in considered novel or cannot be considered novel or cannot		cited in the application			
Patent family members are listed in the consimuation of box C. Special categories of cred documents:	A	June 1989	PRATED) 28		1,6,18
Ruther documents are listed in the consistantion of box C. X Patent family members are listed in same L. Special categories of cred documents: A document defining the general date of the art which is not considered to be of particular relevance. E' earlier document but published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the more of the process of the publication of another of the internation date of sancter of the internation of the international filing date to income a inventive step when the document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered one or other special reason (as specified) A document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered one or cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to undoke an inventive step when the document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to undoke an inventive step when the document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to undoke an inventive step when the document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to undoke an inventive resp when the document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to undoke an inventive step when the document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to undoke an inventive step when the document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to undoke an inventive step when the document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to the observance, the claimed invention cannot be considered to the observance, the claimed invention cannot be considered to the observance, the claimed invention cannot be considered to the observance, the claimed invention cannot be considered to the observance, th			,		
Special categories of cited documents: A' document defining the general date of the art which it not considered to be of particular relevance B' earlier document but published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but did to understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal or understand the principle or theory underlying the mortal or understand the principle or theory underlying the mortal or understand the principle or theory underlying the mortal or understand the principle or theory underlying the mortal or understand the principle or theory understand the principle or understand the principle or theory unde			-/		
Special categories of cited documents: A' document defining the general date of the art which it not considered to be of particular relevance B' earlier document but published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but did to understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal or understand the principle or theory underlying the mortal or understand the principle or theory underlying the mortal or understand the principle or theory underlying the mortal or understand the principle or theory underlying the mortal or understand the principle or theory understand the principle or understand the principle or theory unde					
Special categories of cited documents: A' document defining the general date of the art which it not considered to be of particular relevance B' earlier document but published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but did to understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal of understand the principle or theory underlying the mortal or understand the principle or theory underlying the mortal or understand the principle or theory underlying the mortal or understand the principle or theory underlying the mortal or understand the principle or theory underlying the mortal or understand the principle or theory understand the principle or understand the principle or theory unde		has dearmined as based in the equilibrium of how C	. Description	lu manham an listed	to cooks
A' document defining the general state of the art which is not considered to be of periodular relevance P' earlier document but published on our after the international filing date. I' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is critical to enable the outlets on or other apecial reason (as specified) O' document referring to an oral directorure, use, exhibition or other means P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed 21 November 1996 Name and mailing address of the ISA European Paters Office, P.B. 5318 Patentiaan 2 NL - 2210 HV Risolph Tel. (+31-77) 360-2004, Ts. 31-631 cpo pt.			<u> </u>	y rocubas at insta	
P' extiser document but published on or after the international filing date I. document which may throw doubts on priority dains(s) or which is cited to emblish the publication date of sanother statem or other special reason (as specified) O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other special reason (as specified) P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed 2 document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed 2 thought 1996 Name and mailing address of the ISA European Paters Office, P.B. 5313 Patentian 2 NL - 2210 HV Risings Tel. (+31-70) 360-2004, Ts. 31-651 cpp pd.	"A" docum	ers defining the general state of the art which is not	or priority date cited to underst	and not in conflict w	ith the application but
I. document which may throw doubts on priority claim(s) or which is crited to extablish the publication date of shorter which is crited to extablish the publication date of shorter sitting or other special reason (as specified) O' document referring to an oral disclorure, use, exhibition or other means P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international tearch report O 6, 12 96 Name and mailing address of the ISA European Paters Office, P.B. 5318 Patentiaan 2 NL - 2210 HV Risonja Tel. (+31-70) 360-2040, Ts. 31-631 cpo pt.	"E" curtier	document but published on or after the international	'X' document of pa	rticular relevance, the	claimed invention of be considered to
oncurrent sublished prior to the international filing date but latter than the priority date claimed atter than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search 21 November 1996 Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5313 Patentian 2 NL - 2210 HV Rigning Tel. (+31-77) 340-2004, Tr. 31-631 cpp pt.	which citation "O" docum	is cited to emblish the publication date of snother n or other special reason (as specified) ent referring to an oral discioure, use, exhibition or	"Y" document of pa cannot be consi document is co	rticular relevance; the idered to involve an i rabined with one or t	e claimed invention nventive step when the nore other such docu-
Date of the actual completion of the international search 21 November 1996 26, 12 96 Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5313 Patentian 2 NL - 2210 HV Riswick Tel. (+11-77) 340-2004, Tr. 31-631 cpo pt.	'P' docume	ent published prior to the international filing date but	in the art	-	
Name and mailing address of the ISA European Paters Office, P.B. 5313 Patentiaan 2 NL - 2210 HV Riginit Tel. (+317-77) 340-2004, Tr. 31-651 cpo ni. Mayor 1. E		The second secon			
European Paters Office, P.B. 5313 Patentiaan 2 NL - 2210 HV Risinja Tel. (+11-70) 340-2040, Tz. 31 631 cpo ni, Mayo e 1_ E	2	1 November 1996		0 6. 12 94	3
	Name and a	European Patern Office, P.B. 5818 Paterntiann 2 NL - 2220 HV Rijowija	Authorized offic	e	0
Table Country America		Tel. (+31-70) 340-2040, Tr. 31-651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Mazet	, J-F	

Form PCT/ISA/210 (second shoet) (July 1992)

	(33)	14364-1 1 - 2
	INTERNATIONAL SEARCH REPORT	
		therr was Application No
		PC., EP 96/03145
	hon) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
airgory "	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Referent to claim No.
1	WO,A,92 13894 (EASTHAN KODAK COMPANY) 20 August 1992 see abstract	1,6,18
	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 18, no. 322 (C-1214) [6662] , 20 June 1994	
·	& JP,A.06 073102 (SEIKAGAKU KOGYO CO LTD), 15 March 1994, see abstract	
		·

INTERNATIONAL SEARCH REPORT | Content of the conte

:	:formation on patent family members PC1/EP		96/03145	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent far næmber	mily (1)	Publication date
EP-A-321882	28-06-89	US-A- CA-A- DE-D- DE-T- JP-A- NO-A,C	4861629 1302626 3888134 3888134 1203453 173668	29-08-89 02-06-92 07-04-94 01-06-94 16-08-89 05-01-94
WO-A-9213894	20-08-92	US-A- CA-A- EP-A-	5138006 2078690 0525161	11-08-92 12-08-92 03-02-93
	·			

Poem PCT/(SA/218 (potent family armex) (July 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, F1, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(KE, LS, MW, SD, SZ, UG), UA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AU, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, IL, IS, JP, KP, KR, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN